

(JP, 2001-524536, A )

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> : <b>B01J 31/12, 31/14, 31/02, C07C 67/08, C08G 63/82</b>		A1	(11) International Publication Number: <b>WO 99/28033</b> (43) International Publication Date: <b>10 June 1999 (10.06.99)</b>
(21) International Application Number: <b>PCT/GB98/03448</b>			(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) International Filing Date: <b>16 November 1998 (16.11.98)</b>			
(30) Priority Data: <b>9725419.7 2 December 1997 (02.12.97) GB</b>			
(71) Applicant (for all designated States except US): <b>TIOXIDE SPECIALTIES LIMITED [GB/GB]; Lincoln House, 137-143 Hammersmith Road, London W14 0QL (GB).</b>			
(72) Inventors; and			Published
(75) Inventors/Applicants (for US only): <b>RIDLAND, John [GB/GB]; 12 Oatlands Way, Durham, County Durham DH1 5GL (GB). HEPPELWHITE, Iain, Wesley [GB/GB]; 28 Rievaulx Avenue, Billingham, Teesside TS23 2BL (GB).</b>			<i>With international search report.</i>
(74) Agents: <b>JACKSON, John, Derek et al.; ICI Group Intellectual Property, P.O. Box 90, Wilton, Middlesbrough, Cleveland TS90 8JE (GB).</b>			

(54) Title: ESTERIFICATION CATALYSTS

(57) Abstract

An organometallic compound suitable for use as a catalyst for the preparation of an ester comprises the reaction product of an orthoester or condensed orthoester of titanium, zirconium or aluminium, an alcohol containing at least two hydroxyl groups, an organophosphorus compound containing at least one P-OH group and a base. A process for the preparation of an ester comprises carrying out an esterification reaction in the presence of the catalyst. In a further embodiment the organometallic compound suitable for use as a catalyst in an esterification process comprises the reaction product of, in addition, a 2-hydroxy carboxylic acid.

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-524536  
(P2001-524536A)

(43) 公表日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク <sup>*</sup> (参考)
C 07 F 7/28		C 07 F 7/28	G 4 G 0 6 9
B 01 J 31/12		B 01 J 31/12	Z 4 H 0 0 6
	31/14		Z 4 H 0 4 8
C 07 C 67/08		C 07 C 67/08	4 H 0 4 9
C 07 F 5/06		C 07 F 5/06	F 4 J 0 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-523004(P2000-523004)
(86) (22) 出願日	平成10年11月16日 (1998.11.16)
(85) 翻訳文提出日	平成12年6月2日 (2000.6.2)
(86) 国際出願番号	PCT/GB98/03448
(87) 国際公開番号	WO99/28033
(87) 国際公開日	平成11年6月10日 (1999.6.10)
(31) 優先権主張番号	9725419.7
(32) 優先日	平成9年12月2日 (1997.12.2)
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)

(71) 出願人	エーシーエムエー リミテッド イギリス国, チェシャー ダブリュエー7 4キューイフ, ランコーン, ザ ヒース
(72) 発明者	リッドランド, ジョン イギリス国, カントリーダーラム ティー エイチ1 5ジーエル, ダーラム, オート ランズ ウェイ 12
(72) 発明者	ヘップルホワイト, イエイン イギリス国, ティースサイド ティーエス 23 2ビーエル, ピーリングガム, リーボーク ス アベニュー 28
(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル化触媒

(57) 【要約】

エステルの製造のための触媒として使用するのに好適な有機金属化合物は、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのオルトエステルもしくは縮合オルトエステル、少くとも2つのヒドロキシル基を有するアルコール、少くとも1つのP-OH基を有する有機リン化合物および塩基、の反応生成物を含有する。エステルの製造法は、この触媒の存在下にエステル化反応を実施することを含む。さらなる態様において、エステル化方法において触媒として使用するのに適した有機金属化合物は、2-ヒドロキシカルボン酸を加えた反応生成物を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのオルトエステルもしくは縮合オルトエステル、少くとも2つのヒドロキシル基を有するアルコール、少くとも1つのP-OH基を有する有機リン化合物ならびに塩基、の反応生成物を含有してなる、エステルの製造用触媒として使用するのに適した有機金属化合物。

【請求項2】 チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのオルトエステルもしくは縮合オルトエステル、少くとも2つのヒドロキシル基を有するアルコール、少くとも1つのP-OH基を有する有機リン化合物、塩基および2-ヒドロキシカルボン酸、の反応生成物を含有する請求項1記載の有機金属化合物。

【請求項3】 2-ヒドロキシカルボン酸が、乳酸、クエン酸、リンゴ酸もしくは酒石酸であることを特徴とする請求項2記載の有機金属化合物。

【請求項4】 オルトエステルが、式M(OR)<sub>4</sub>もしくはA1(OR)<sub>3</sub>を有し、Mはチタンもしくはジルコニウム、およびRは1～6の炭素原子を有するアルキル基である、ことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機金属化合物。

【請求項5】 縮合オルトエステルが、式R<sup>1</sup>O[M(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>R<sup>1</sup>で表わされ得る構造を有し、Mはチタンもしくはジルコニウム、R<sup>1</sup>は1～6の炭素原子を有するアルキル基、およびnは20より小さい、ことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機金属化合物。

【請求項6】 少くとも2つのヒドロキシル基を有するアルコールが、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパンもしくはペンタエリスリトールであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機金属化合物。

【請求項7】 反応生成物が、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムの各モルに対し、1～16モルの2価アルコールの比で、2価アルコールをオルトエステルもしくは縮合オルトエステルと反応させることにより製造されること

を特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機金属化合物。

【請求項8】 有機リン化合物が、リン酸塩、ピロリン酸塩、ホスホン酸塩、ホスフィン酸塩もしくは亜リン酸塩であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の有機金属化合物。

【請求項9】 有機リン化合物が、置換もしくは非置換アルキルリン酸塩、置換もしくは非置換アリールリン酸塩またはアルキルアリールグリコールエーテルもしくはアルキルグリコールエーテルのリン酸塩であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の有機金属化合物。

【請求項10】 有機リン化合物が、アルキルリン酸塩であり、有機基が20までの炭素原子を有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の有機金属化合物。

【請求項11】 有機リン化合物が、18までの炭素原子の炭素鎖長さを有する、アルキルアリールグリコールエーテルもしくはアルキルグリコールエーテルのリン酸塩であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の有機金属化合物。

【請求項12】 有機リン化合物が、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウム1モルに対して、リン0.1～4.0モルの範囲の量で存在していることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の有機金属化合物。

【請求項13】 塩基が、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウム1モルに対して、塩基0.1～4.0モルの範囲の量で存在することを特徴とする請求項1～12記載の有機金属化合物。

【請求項14】 2-ヒドロキシ酸が、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウム1モルに対して、酸0.5～4モルの範囲の量で存在することを特徴とする請求項2～13のいずれかに記載の有機金属化合物。

【請求項15】 チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのオルトエステルもしくは縮合オルトエステル、少くとも2つのヒドロキシル基を有するアルコール、少くとも1つのP-OH基を有する有機リン化合物ならびに塩基、の反応生成物を含有する触媒の存在下に、エステル化反応を実施することを含むエステルの製造方法。

【請求項16】 エステル化反応が、アルコールと、ステアリン酸、イソステアリン酸、カプリン酸、カプロン酸、パルミチン酸、オレイン酸、パルミトレイン酸、トリアコント酸、安息香酸、メチル安息香酸、サリチル酸、ロジン酸、アビエチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、ナフタレンジカルボン酸、パモ酸、トリメリト酸、クエン酸、トリメシン酸もしくはピロメリト酸との反応を含むことを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項17】 エステル化反応が、アルコールとジカルボン酸もしくはトリカルボン酸の無水物との反応を含むことを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項18】 エステル化反応が、アクリル酸もしくはメタクリル酸のメチルエステル、エチルエステルもしくはプロピルエステルと、アルコールとの反応を含むことを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項19】 エステル化反応が、2つのエステルを反応させてアルコキシ基の交換により2つの異なるエステルを生成することを含む請求項15記載の方法。

【請求項20】 エステル化反応が、テレフタル酸、ジメチルテレフタレートもしくはナフタレンジカルボン酸を、1, 2-エタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパンもしくはペンタエリスリトールと反応させることによりなるポリエステル化、を含むことを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項21】 触媒が、エステル生成物100万質量部あたりチタン、ジルコニウムもしくはアルミニウム換算で30～1000部の範囲の量で存在することを特徴とする請求項15～19のいずれかに記載の方法。

【請求項22】 エステル化がポリエステル化であり、触媒が、ポリエ斯特生成物100万質量部あたりチタン、ジルコニウムもしくはアルミニウム換算で5～500部の範囲の量で存在することを特徴とする請求項15もしくは21記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、エステル化触媒、特に新規な有機チタン、有機ジルコニウムもしくは有機アルミニウム化合物を含有するエステル化触媒に関する。

【0002】

有機チタン化合物、そして特にチタンアルコキシドもしくはオルトエステルは、エステル化方法のための触媒として知られている。エステル化の間、これらの化合物はチタンの不溶性化合物に転換され、くもった生成物を生じることが多い。くもりの存在は、高粘度および/または高融点を有し、したがってろ過するのがむつかしいポリエステルに不都合である。さらに、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステルの製造において有効な触媒である多くの有機チタン化合物は、最終ポリマー中に、受け入れられない黄味を生じることが知られている。英國特許2314081として公開されている本出願人の係属中の出願は、エステル化方法に関するものであり、そこではこれらの課題が部分的に解決されているが、触媒を用いて製造されたポリエステルにおける黄ばみがほとんど生じないか、全く生じない触媒の必要性はまだ存在する。

【0003】

本発明の1つの目的は、エステルの製造のための改良された触媒を提供することである。

本発明によれば、エステルの製造のための触媒として使用するのに好適な有機金属化合物は、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのオルトエステルもしくは縮合オルトエステル、少くとも2つのヒドロキシル基を有するアルコール、少くとも1つのP-OH基を有する有機リン化合物および塩基、の反応生成物を含有する。

【0004】

さらに本発明によれば、エステルの製造方法は、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのオルトエステルもしくは縮合オルトエステル、少くとも2つのヒドロキシル基を有するアルコール、少くとも1つのP-OH基を有する有機リン化合物および塩基、の反応生成物を含有する触媒の存在下にエステル化反応を

実施すること含む。

【0005】

さらなる態様において、エステル化方法において触媒として使用するのに適した有機金属化合物は、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのオルトエステルもしくは縮合オルトエステル、少くとも2つのヒドロキシル基を有するアルコール、少くとも1つのP-OH基を有する有機リン化合物、塩基および2-ヒドロキシカルボン酸、の反応生成物を含有する。

【0006】

本発明の有機金属化合物は、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのオルトエステルもしくは縮合オルトエステル、少くとも2つのヒドロキシル基を有するアルコール、少くとも1つのP-OH基を有する有機リン化合物および塩基、の反応生成物である。好ましくは、オルトエステルは、式M(OR)<sub>4</sub>もしくはA<sub>1</sub>(OR)<sub>3</sub>を有し、Mはチタンもしくはジルコニウム、およびRはアルキル基である。さらに好ましくは、Rは1~6の炭素原子を含み、特に好適なオルトエステルは、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-n-プロポキシジルコニウム、テトラ-n-ブトキシジルコニウムおよびテトラ-イソブトキシアルミニウムを含む。

【0007】

本発明の化合物を製造するのに好適な縮合オルトエステルは、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのオルトエステルの注意深い加水分解により調製されるのが通常である。チタンもしくはジルコニウムの縮合オルトエステルは式R<sup>1</sup>O[M(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>R<sup>1</sup>で表示されることが多く、R<sup>1</sup>はアルキル基を表わし、Mはチタンもしくはジルコニウムを表わす。好ましくはnは20より小さく、もっと好ましくは10より小さい。好ましくはR<sup>1</sup>は1~12の炭素原子を含み、もっと好ましくはR<sup>1</sup>は1~6の炭素原子を含み、そして有用な縮合オルトエステルはポリブチルチタネート、ポリイソプロピルチタネートおよびポリブチルジルコネートとして知られる化合物を含む。

【0008】

好ましくは、少くとも2つのヒドロキシル基を有するアルコールは、2価アル

コールであり、1, 2-エタンジオールもしくは1, 2-プロパンジオールのような1, 2-ジオール、1, 3-プロパンジオールのような1, 3-ジオール、1, 4-ブタンジオールのような1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペントンジオールのような非末端ヒドロキシル基を有するジオール、またはジエチレンジリコールもしくはポリエチレンジリコールのような比較的長い鎖を有する2価アルコールでありうる。好適な2価アルコールは、1, 2-エタンジオールおよびジエチレンジリコールである。有機金属化合物は、さらに、グリセロール、トリメチロールプロパンもしくはペンタエリスリトールのような多価アルコールからも調製されうる。

#### 【0009】

好ましくは、触媒として有用な有機金属化合物は、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムの各モルに対して、1～1.6モルの2価アルコールの比で、2価アルコールをオルトエステルもしくは縮合オルトエステルと反応させることに調製される。もっと好ましくは、反応生成物はチタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのモル当り2～1.2モルの2価アルコールを含み、最も好ましくはチタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのモル当り4～8モルの2価アルコールを含む。

#### 【0010】

少くとも1つのP-OH基を含む有機リン化合物は、リン酸塩、ピロリン酸塩、ホスホン酸塩、ホスフィン酸塩および亜リン酸塩を含む多くの有機リン化合物から選択されうる。

好ましくは、有機リン化合物は、置換もしくは非置換アルキルリン酸塩、置換もしくは非置換アリールリン酸塩またはアルキルアリールグリコールエーテルもしくはアルキルグリコールエーテルのリン酸塩である。好ましい化合物は、モノアルキル酸性リン酸塩、ジアルキル酸性リン酸塩およびそれらの混合物である。特に都合のよい有機リン化合物は、アルキル酸性リン酸塩のように商業的に入手することができ、主にモノーおよびジーアルキルリン酸塩エステルの混合物を含む、化合物である。アルキルリン酸塩が使用されるとき、有機基は好ましくは20までの炭素原子、もっと好ましくは8までの炭素原子、そして最も好ましくは

6までの炭素原子を含む。アルキルアリールもしくはアルキルグリコールエーテルのリン酸塩が使用されるとき、炭素鎖の長さは18までの炭素原子であるのが好ましく、もっと好ましくは6～12の炭素原子である。特に、好適な有機リン化合物は、ブチル酸性リン酸塩、ポリエチレングリコールリン酸塩およびアリルポリエチレングリコールリン酸塩を含む。

【0011】

本発明の反応生成物に存在する有機リン化合物の量は、金属（チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウム）1モルに対してリン0.1～4.0モルの範囲が一般的であり、好ましくは金属1モルに対してリン0.1～2.0モルの範囲であり、最も好ましくは金属1モルに対しリン0.1～1.0モルの範囲である。

塩基もまた、本発明の反応生成物を製造するのに使用される。塩基は通常無機塩基であり、好適な塩基は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化アンモニウムを含むが、テトラブチルアンモニウム水酸化物もしくはコリン水酸化物〔トリメチル-(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム水酸化物〕も使用されうる。通常、使用される塩基の量は、金属（チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウム）のモルあたり、塩基0.1～4.0モルの範囲である。好ましい量は金属のモルあたり塩基0.1～2.0モルの範囲であり、存在する塩基の量はチタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのモルあたり、0.1～1.0の範囲であることが多い。

【0012】

2-ヒドロキシカルボン酸が本発明の生成物を製造するのに使用されるとき、使用される好適な酸は乳酸、クエン酸、リンゴ酸および酒石酸を含む。いくつかの好適な酸は水和物として、もしくは水性混合物として供給され、この形態での使用されうる。2-ヒドロキシ酸が存在するとき、反応生成物におけるチタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムに対する好適な酸のモル比は、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのモルあたり0.5～4モルである。もっと好ましくは、触媒は、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムのモルあたり、1.0～3.5モルの2-ヒドロキシ酸を含む。

【0013】

有機金属化合物は、成分（オルトエステルもしくは縮合オルトエステル、少くとも2つのヒドロキシル基を有するアルコール、有機リン化合物および塩基）を混合して、必要に応じ、何らかの副生物（例えば、オルトエステルがテトライソプロポキシチタンであるとき、イソプロピルアルコール）を適切な段階で除去しながら、製造されうる。1つの好適な方法において、オルトエステルもしくは縮合オルトエステルおよび2価アルコールが混合され、ついで塩基が添加され、さらに有機リン化合物が添加される。2-ヒドロキシカルボン酸も反応生成物に存在するとき、これは、有機リン化合物が添加される前に、オルトエステルもしくは縮合オルトエステルに添加されるのが通常である。あるいは、2-ヒドロキシカルボン酸の全部もしくは一部は、塩基で中和され得、そして得られた塩は、所望ならばさらに塩基を含む、反応混合物の他の成分に添加されうる。

#### 【0014】

本発明方法のエステル化反応は、エステルが生成されるいかなる反応であってもよい。反応は、(i)カルボン酸もしくはその無水物およびアルコールが反応してエステルを生成する直接エステル化、または(ii)第1のアルコールが第1のエステルと反応し、第1のアルコールのエステル、および第1のエステルの開裂により形成される第2のアルコールを生成するエステル交換（アルコーリシス）、または(iii)2つのエステルが反応してアルコキシラジカルの交換により2つの異なるエステルを生成するエステル交換反応、であってもよい。直接エステル化もしくはエステル交換は、重合体エステルの製造において使用され得、本発明の好適な方法はポリエステル化方法を含む。多くのカルボン酸および無水物は、直接エステル化において使用されることができる。それらは、ステアリン酸、イソステアリン酸、カプリン酸、カプロン酸、パルミチン酸、オレイン酸、パルミトレイン酸、トリアコント酸、安息香酸、メチル安息香酸、サリチル酸およびロジン酸（たとえばアピエチン酸）のような、飽和もしくは不飽和モノカルボン酸およびそれらの酸の無水物、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、コハク酸、フマル酸、マレイイン酸、ナフタレンジカルボン酸およびパモ酸（p a m o i c a c i d）のようなジカルボン酸およびそれらの酸の無水物、ならびにトリメリット酸、クエン酸、トリメシ

ン酸、ピロメリト酸のようなポリカルボン酸およびそれらの酸の無水物、を含む。直接エステル化によく使用されるアルコールは、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチルおよびステアリルアルコールのような脂肪族直鎖もしくは分枝1価アルコール、1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオールおよび1, 6-ヘキサンジオールのような2価アルコール、ならびにグリセロールおよびペントエリスリトールのような多価アルコールを含む。本発明の好適な方法は、2-エチルヘキサノールをフタル酸無水物と反応させてビス(2-エチルヘキシル)フタレートを生成することを含む。

【0015】

アルコーリシス反応に使用されるエステルは、エステル化の間、蒸留により置換されたアルコールを除去するのが普通であるので、メチル、エチルおよびプロピルエステルのような比較的低級の同族体であるのが通常である。直接エステル化に好適な、これらの低級同族体は、本発明によるエステル交換方法において使用するのに適する。比較的長鎖のアルコールの(メタ)アクリレートエステルが、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレートおよびエチルメタクリレートのようなエステルのアルコホーリシスにより製造されることが多い。アルコホーリシス反応に用いられる代表的なアルコールは、ブチル、ヘキシル、n-オクチルおよび2-エチルヘキシルアルコールならびにジメチルアミノエタノールのような置換アルコールを含む。

【0016】

エステル化反応が、2つのエステルのエステル交換であるとき、エステルは、蒸留により除去される揮発性エステル生成物を生成するように選択される。

上述のように、重合体エステルは直接エステル化もしくはエステル交換を含む方法により製造され得、そして本発明のエステル化方法の特に好適な態様は、上述の触媒の存在下でのポリエステル化反応である。

【0017】

ポリエステル化反応において、ポリ塩基酸もしくはポリ塩基酸のエステルはふつう多価アルコールと反応して重合体エステルを生成する。線状ポリエステルは、上述のような二塩基酸もしくは二塩基酸エステルおよび2価アルコールから製

造されることが多い。本発明による好適なポリエステル化反応は、テレフタル酸もしくはジメチルテレフタレートを1, 2-エタンジオール（エチレングリコール）と反応させてポリエチレンテレフタレートを生成するか、または1, 4-ブタンジオール（ブチレングリコール）と反応させてポリブチレンテレフタレートを生成する、またはナフタレンジカルボン酸を1, 2-エタンジオールと反応させてポリエチレンナフタレートを生成することを含む。1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオールのような他のグリコール、ならびにグリセロール、トリメチロールプロパンおよびペンタエリスリトールのような多価アルコールもまた、ポリエステルの製造に適する。

【0018】

本発明のエステル化反応は、エステル化反応のための、適切な、公知の方法を用いて実施されうる。

ポリエチレンテレフタレートの製造のための代表的な方法は2つの工程を含む。第1の工程において、テレフタル酸もしくはジメチルテレフタレートは、1, 2-エタンジオールと反応して、プレポリマーを生成し、副生物の水もしくはメタノールは除去される。このプレポリマーは、つづいて第2工程で加熱され、1, 2-エタンジオールを除去され、長鎖ポリマーを生成する。これらの工程のどちらかもしくは両方は、本発明によるエステル化方法を含みうる。

【0019】

直接エステル化において、酸もしくは無水物および過剰のアルコールは、触媒の存在下で、必要ならば溶媒中、通常、加熱される。水は反応の副生物であり、溶媒および/またはアルコールの沸騰混合物を有する共沸混合物として除去される。通常、凝縮される溶媒および/またはアルコール混合物は、水と混合しないので、水は、溶媒および/またはアルコールが反応容器にもどされる前に、分離される。

【0020】

反応が終了すると、過剰のアルコールおよび溶媒（使用されたとき）は蒸発される。本発明の触媒はふつう不溶性種を生成しないという事実を考えると、従来の触媒では必要なことが多いような、反応混合物から不溶性種を除去すること、

はふつう必要でない。通常の直接エステル化はビス（2-エチルヘキシル）フタレートの製造であり、フタル酸無水物と2-エチルヘキサノールを混合することにより製造される。モノエステルを生成する初期反応は速いが、モノエステルからジエステルへの、次の転換は、180～200℃の温度で、触媒の存在下で還流下に、すべての水が除去されるまで実施される。ついで過剰アルコールが除去される。

【0021】

アルコーリシス反応において、エステル、第1アルコールおよび触媒は混合され、通常生成アルコール（第2アルコール）はエステルを有する共沸混合物として留去されることが多い。生成エステルもしくは第1アルコールを著しく損失させないで第2アルコールを効果的に分離するのを確実にするためにアルコーリシスから生成される蒸気混合物を分離する必要があることが多い。アルコーリシス反応が実施される条件は、主に反応成分に依存し、通常成分は使用される混合物の沸点まで加熱される。

【0022】

本発明の好適な方法は、ポリエチレンテレフタレートの製造である。ポリエチレンテレフタレートのふつうのバッチ製造は反応器に、テレフタル酸およびエチレングリコールを必要であれば触媒といっしょに供給し、約0.3MPaの圧力下で260～270℃に内容物を加熱することによって実施される。酸が約230℃で溶解するにつれて反応が始まり、水は除去される。生成物は第2のオートクレーブに移され、必要ならば触媒が添加される。反応器は究極として100Paの真空下で、285～310℃に加熱され、エチレングリコール副生物を除去される。溶解したエステル生成物は反応器から排出され、冷却され、チップ化される。チップ化ポリエステルはついで、適切であれば固相重合に供されてもよい。

【0023】

本発明のエステル化方法に使用される触媒量は、触媒のTi, ZrもしくはAlとして表わされる、チタン、ジルコニウムもしくはアルミニウム含量に依存するのが通常である。その量は、直接もしくはエステル交換反応について、エステル生成物の100万質量部あたり、金属30～1000部(ppm)であるのがふ

つうである。好ましくは、その量は、エステル生成物に対し金属30～450ppm、もっと好ましくはエステル生成物に対し金属50～450ppmである。ポリエステル化反応において、使用される量は、ポリエステル生成物の質量に対する割合で表わされ、ポリエステル生成物に対し、Ti, ZrもしくはAlとして5～500ppmが一般的である。好ましくは、その量は、ポリエステル生成物基準でTi, ZrもしくはAlとして5～100ppmである。

#### 【0024】

本発明の生成物は、エステルおよびポリエステルを、公知の触媒と比較して、最終生成物にくもりを生じさせないで、そしてポリエステルの黄ばみを減少させて、経済的な速度で製造するための効果的な触媒であることがわかった。それらは、さらに、水性塩基もしくはリン酸がポリエステル生成物に添加されても、ポリエステル生成物からの沈殿がおきにくく安定であることがわかった。

本発明は、次の実施例により例証される。

#### 【0025】

##### 触媒として使用するための化合物の調製

###### 実施例1

エチレングリコール(496.0g, 8.00モル)が、スターラー、凝縮器および温度計を備えた1Lフィッシュボウルフラスコ中で、搅拌されているチタンn-ブトキシド(340g, 1.00モル)に滴下ロートから添加された。32質量%NaOHを含有する水酸化ナトリウムの水溶液(125g, 1.00モル)が混合しながら反応フラスコにゆっくりと添加され、透明な淡黄色液体を生じた。ついで、この液体に、12の炭素原子の炭素鎖長を有し、「Knap sack 194」の商標で商業的に入手しうるポリエチレングリコールリン酸塩(215.8g、リン0.55モル)が添加され、得られる混合物は、1時間搅拌され、Ti含量4.07質量%を有する淡黄色液体を生成した。

###### 実施例2

リン基準で0.28モル(107.9g)の「Knap sack 194」が添加された差異を除いて、実施例1の方法がくり返された。生成物はTi含量4.49質量%を有する淡黄色液体であった。

### 実施例 3

リン基準で0. 50モル(91. 0g)の市販ブチル酸性リン酸塩(モノーおよびジーブチル酸性リン酸塩の混合物)が、「K n a p s a c k 194」のかわりに使用された点を除いて、実施例1の方法がくり返された。生成物はTi含量4. 56質量%を有する淡黄色液体であった。

### 実施例 4

ブチル酸性リン酸塩がリン基準で1. 00モル(182. 0g)使用されたことを除いて、実施例3の方法がくり返された。生成物はTi含量4. 20質量%を有する淡黄色液体であった。

### 実施例 5

リン基準で0. 64モル(431. 6g)のアリールポリエチレングリコールリン酸塩(商標「K n a p s a c k 123」として市販されている)が「K n a p s a c k 194」のかわりに使用されたのを除いて、実施例1の方法がくり返された。生成物はTi含量3. 45質量%を有する淡黄色液体であった。

### 実施例 6

使用された「K n a p s a c k 123」の量がリン基準で0. 32モル(215. 8g)であったことを除いて、実施例5の方法がくり返された。生成物はTi含量が4. 08質量%を有する淡黄色液体であった。

### 実施例 7

エチレングリコール(248. 0g, 4. 0モル)が、スターラー、温度計および凝縮器を備えた1Lフィッシュボウルフラスコ中で、攪拌されているチタンイソプロポキシド(142g, 0. 5モル)に滴下して添加された。水性乳酸カリウム(60質量%、213. 5g, 1. 0モル)が透明な溶液に滴下ロートから添加され、ついで真空下で65℃に加熱され、揮発性溶媒は除去され、透明な淡黄色液体を生成した。一部(82. 19g, 0. 1モルTi)が重量を計られ、250mLコニカルフラスコに入れられ、市販ブチル酸性リン酸塩(9. 1g、リン基準で0. 05モル)が攪拌下に滴下ロートから添加された。最終生成物は透明な、淡黄色液体であった(Ti含量5. 26質量%)。

### 実施例 8

エチレングリコール (49.6 g, 0.8 モル) が、250 mL コニカルフラスコ中で、攪拌されているチタンn-ブトキシド (34.0 g, 0.1 モル) に滴下ロートで添加された。32質量%NaOHを含む水酸化ナトリウム水溶液 (12.5 g, 0.1 モル) が添加され、ついで12の炭素鎖長を有し、「Knap sack 122」の商標で商業的に入手しうるポリエチレングリコールリン酸塩 (32.3 g, リン基準で0.05 モル) が添加された。得られた生成物は、Ti含量3.74質量%を有する白色固体であった。

#### 実施例9

エチレングリコール (49.6 g, 0.8 モル) が、250 mL コニカルフラスコ中で、攪拌されているチタンn-ブトキシド (34.0 g, 0.1 モル) に滴下ロートで添加された。32質量%NaOHを含む水酸化ナトリウム水溶液 (12.5 g, 0.1 モル) が添加され、ついでジブチルリン酸塩 (10.5 g, 0.05 モル) が添加された。得られた生成物は、測定Ti含量4.56質量%を有する、くもった液体であった。

#### 実施例10

モノエチレングリコール (49.6 g, 0.8 モル) が、250 mL コニカルフラスコ中で、攪拌されている、ポリブチルチタネート (「Tilicom」PBT) として知られる (Ti含量20.0質量%) 縮合チタンアルコキシド (24.2 g, 0.10 モルTi) に滴下ロートで添加された。32質量%NaOHを含む水酸化ナトリウム水溶液 (12.5 g, 0.1 モル) が添加され、ついで市販ブチルリン酸塩 (9.1 g, リン基準で0.05 モル) が添加された。得られた生成物はTi含量5.03質量%を有する白色固体であった。

#### 実施例11

ジエチレングリコール (848 g, 8.0 モル) が、2 L フラスコ中で、攪拌されているジルコニウムn-プロポキシド (「Tilicom」NPZ) (445 g, 1.0 モルZr) に、滴下ロートで添加された。この溶液の一部 (129.3 g, 0.1 モルZr) が重量を測られ、250 mL コニカルフラスコに入れられ、45質量%水酸化コリンを含有する水溶液 (13.45 g, 0.05 モル) が添加され、ついで市販ブチルリン酸塩 (9.1 g、リン基準で0.05 モル) が

添加された。得られた生成物は、Zr含量6.01質量%を有する、透明な黄色溶液であった。

実施例1 2

ジエチレングリコール(84.8g, 0.8モル)が、250mLコニカルフラスコ中で、攪拌されているアルミニウムsec-ブトキシド(24.6g, 0.1モル)に滴下ロートで添加された。32質量%NaOHを含有する水酸化ナトリウム水溶液(12.5g, 0.1モル)が添加され、ついで市販ブチルリン酸塩(9.1g、リン基準で0.05モル)が添加された。得られた生成物はAl含量2.06質量%を有する、透明な固体ゲルであった。

実施例1 3

エチレングリコール(24.8g, 0.4モル)が、250mLコニカルフラスコ中で、攪拌されているチタンn-ブトキシド(34.0g, 0.1モル)に滴下ロートで添加された。45質量%の水酸化コリンを含有する水溶液(26.93g, 0.1モル)が添加され、ついで市販ブチルリン酸塩(18.2g、リン基準で0.1モル)が添加された。得られた生成物は、Ti含量4.62質量%を有する、透明な淡黄色液体であった。

実施例1 4

エチレングリコール(99.2g, 1.6モル)が、250mLコニカルフラスコ中で、攪拌されているチタンn-ブトキシド(68.1g, 0.2モル)に、滴下ロートで添加された。32質量%NaOHを含有する水酸化ナトリウム水溶液(25.0g, 0.2モル)が添加され、ついで市販ブチルリン酸塩(18.2g, 0.1モル)が添加された。得られたと透明溶液生成物は、500mL回転蒸発器フラスコに移され、溶媒は真空中に95℃で除去され、Ti含量1.0.54質量%を有する、くもった液体を生成した。

エステル化

実施例1 5

実施例1, 3, 5および7の生成物が、ビス(2-エチルヘキシルフタレート)の製造のための触媒として170ppm Tiの濃度で試験された。チタンテトラ-イソプロポキシド[Ti(OiPr)<sub>4</sub>]は、比較的触媒として使用された。

【0026】

装置は、温度計、ゴムシール、反応物の表面より下に浸したチューブおよびDean-Stark装置を備えた1Lの4頸丸底フラスコであった。この装置は、Dean-Stark装置の上方に備えられた2つの水冷却器に接続されたオイル真空ポンプを用いて減圧下で運転された。フラスコの浸漬チューブは、酸素を含まない窒素の供給のために接続された。これは、窒素を流通して、反応の間に水を除去するのを助けた。

【0027】

フタル酸無水物1.0モル(148g)が2-エチルヘキサノール2.42モル(315g)に添加された。混合物はフタル酸無水物を溶解するために加熱され、窒素流が開始された。

計量された量の触媒が、混合物を加熱するまえに、磁性ポートの反応フラスコに添加された。ただし、 $Ti(OiPr)_4$ は、反応物表面より下に、シリジンでゴムシールを通って2-エチルヘキサノール中の溶液として添加された。反応混合物は、加熱速度および真空の適切な調整により200°Cで強い還流下で加熱され、保持された。生成する水は、実質的に生成するとすぐに除去され、Dean-Stark装置に集められた。

【0028】

反応の進行は、ゴムシールを通して挿入された30cm針を備えたシリジンを用いて時々試料を回収することにより監視された。各試料は反応を消すために量のわかった(約100g)冷たいアルコールに添加され、計量され、指示薬としてプロモフェノールブルーを用いてエタノール中の標準水酸化カリウムに対して滴定された。その結果は、存在する未反応の半エステルの量を計算するのに用いられた。

【0029】

反応は合計160分間継続された。

結果を下記の表1に示す。

【0030】

【表1】

表 1

触 媒	生成物 色 <sup>1</sup>	生成物 透明度	% 転化率
Ti(OiPr) <sub>4</sub>	85	くもり	99.95
実施例 1	70	透明	98.59
実施例 3	60	透明	96.43
実施例 5	70	透明	97.64
実施例 7	80	透明	93.54

<sup>1</sup> ハーゼン単位、最終反応混合物の色。

【0031】

実施例 16

実施例 3, 5 および 8~14 の生成物がモノエチレングリコールベンゾエートの製造のための触媒として反応物基準で 164 ppm Ti もしくは 340 ppm Zr の濃度で試験された。チタンイソプロポキシド [Ti(OiPr)<sub>4</sub>] および酸化アンチモンは比較例として使用された。

【0032】

装置は、温度計、ゴムシール、反応物の表面より下の浸漬チューブおよび Dean-Stark 装置を備えた 1 L の 4 頸丸底フラスコであった。ガラスピーツを含有するガラスカラム (30 cm) が反応フラスコと Dean-Stark 装置の間にとりつけられた。この装置は、Dean-Stark 装置の上方の水冷却器に接続されたオイル真空ポンプを用いて真空中で運転された。浸漬チューブは酸素を含まない窒素の供給のために接続され、反応の間に水を除去するのを助けるために窒素流が供給された。

【0033】

安息香酸 0.5 モル (61.06 g) がモノエチレングリコール 10 モル (620 g) に添加された。

過剰のグリコールは安息香酸の昇華を防止し、重縮合反応を最小にするのに用いられた。触媒は良好な分散を実現するために、モノエチレングリコールに溶液もしくは懸濁液として添加された。混合物は安息香酸を溶解するために加熱され、窒素流が開始された。温度は180℃に上げられ、5分後に、すこし真空にされ、温度は200℃まで上昇した。水／モノエチレングリコールの蒸留は約150℃で開始し、反応は、加熱速度および真空を適切に調整して、190～193℃で強い還流下に保持された。生成する水はモノエチレングリコールとともに除去され、Dean-Stark装置に集められた。

【0034】

反応の進行は、ゴムシールを通して挿入された30cm針を備えたシリンジを用いて時々試料を回収することにより監視された。各試料は反応を消すために量のわかった（約100g）冷たいアルコールに添加され、計量され、指示薬としてプロモフェノールブルーを用いてエタノール中の標準水酸化カリウムに対して滴定された。酸価（AV）の結果は、安息香酸エステルの転化率を計算するのに用いられた。反応は合計180分間、それぞれ監視された。

【0035】

その結果は、下記の表2に示される。

【0036】

【表2】

表2

触媒	%転化率				エステル色
	90 min.	120min.	150min.	180min.	
Sb酸化物*	46.09	53.05	61.05	66.16	淡黄色
Ti(OiPr) <sub>4</sub>	70.63	81.84	99.67	99.39	無色
実施例8	92.83	98.59	99.39	99.53	無色
実施例9	96.60	99.27	99.62	99.61	無色
実施例10	94.91	97.42	98.03	98.52	無色
実施例11	45.93	50.40	50.97	54.60	白色／くもり
実施例12	32.09	38.50	44.50	50.44	白色／くもり
実施例13	97.61	98.43	99.76	99.87	無色
実施例14	95.75	98.27	99.48	99.66	無色
実施例5	97.23	97.54	98.04	99.60	無色
実施例3	98.56	99.01	99.10	98.78	無色

\* Amspec Select Sb酸化物 (3%wt/wtモノエチレングリコール)

/ 164ppm Sb

### 【0037】

反応フラスコが冷却された後に、試料はガスクロマトグラフ (GC) 分析のために除去された。異なる触媒は、多様な割合の生成物を製造することがわかった。生成された生成物はエチレングリコールモノベンゾエート (EGMB)、エチレングリコールジベンゾエート (EGDB)、ジエチレングリコール (DEG)、ジエチレングリコールモノベンゾエート (DEGMB) およびジエチレングリコールジベンゾエート (DEGDB) であった。その割合 (GCからの面積%) は表3に示される。

### 【0038】

【表3】

表 3

触 媒	EGMB	EGDB	DEG	DEGMB	DEGDB
Sb酸化物*	6.67	0.72	0.48	2.75	-
Ti(OiPr) <sub>4</sub>	1.71	17.26	0.46	0.47	3.95
実施例 8	1.93	12.89	ca 0.04	0.08	0.71
実施例 9	1.94	12.88	ca 0.04	0.24	0.48
実施例 10	1.98	14.58	ca 0.08	0.26	0.30
実施例 11	1.38	3.93	0.53	0.45	2.36
実施例 12 <sup>#</sup>	0.91	4.01	0.70	0.41	1.39
実施例 13 <sup>#</sup>	2.16	15.62	0.15	0.27	0.77
実施例 14	1.79	19.87	ca 0.07	0.30	0.91
実施例 5	3.02	25.60	0.28	0.24	1.28
実施例 3	2.61	19.10	0.1	0.21	0.91

\* Amspec Select Sb酸化物 (3 %wt/wt モノエチレングリ

コール/164ppm Sb

# 上澄液の分析

### 【0039】

この結果は、本発明の触媒は、安息香酸エステルのエステル化反応に有効であり、酸化アンチモンもしくは従来のチタン触媒よりもDEG副生物が少ない生成物を製造することがわかる。

#### 実施例 17

重縮合反応が、枝付きで、モノエチレングリコールの捕集のための冷トラップを備えた、機械的に攪拌される300mLガラス容器で実施された。恒温に制御されたセラミック加熱エレメントが熱を供給するために使用され、オイル真空ポンプは冷トラップに接続された。窒素ブランケットは、冷トラップへの接続により供給された。

#### 【0040】

ポリエチレンテレフタレートが、 I C I P o l y e s t e r s から供給された（ヒドロキシエチル）テレフタレートポリマー前駆体から製造された。2つの試料が用いられた；試料Aは約4つのエチレンテレフタレートくり返し単位を含む短鎖ポリマーであるのに対し、試料Bは技術的に純粋なビス（ヒドロキシエチル）テレフタレートであった。試料Aも約5モル%酸末端基を含んでいた。

#### 【0041】

（ヒドロキシ）テレフタレートポリマー前駆体100gが、窒素流通下に反応フラスコ内に導入され、触媒（T i 30 ppm 添加）のモノエチレングリコール希溶液がつづいて添加された。これは攪拌下に250℃まで20～25分間加熱され、この時点で、安定剤（リン酸、100 ppm）および酢酸コバルト4水和物（250 ppm）が再びモノエチレングリコール溶液として添加された。窒素気流は停止され、真空は安定して100Paとなった。20～25分後に、温度は着実に250℃から290℃に上昇した。電気スターーラーの動力消費はポリマーの粘度につれて増大し、スターーラーの回転は低下した。スターーラーの端の周辺速度が予め決定された値（15km/h）に到達するまで回転が監視され、その点で真空を窒素で停止し、溶解ポリマーを排出し、冷水に急冷した。ついで真空炉で10～14時間、50℃で乾燥した。

#### 【0042】

ポリマーの色は、C o l o r g a r d S y s t e m 2 0 0 0 C o l o r i m e t e r を用いて測定された。色の表現のために用いられる一般的なモデルはH u n t e r L<sub>h</sub>、a<sub>h</sub>およびb<sub>h</sub>もしくはC i e l a b L<sup>\*</sup>、a<sup>\*</sup>およびb<sup>\*</sup>スケールであり、そこではb<sup>-</sup>値は、ともに黄味を表わす。ポリマーの黄味はb<sup>-</sup>値とともに増加する。

#### 【0043】

ポリマー分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（G P C）で測定された。

結果を表4に示す。

#### 【0044】

【表4】

表 4

触媒	モノマー試料	反応時間(分)	色(b* 値)	色(bh 値)	分子量(Mn)
Sb酸化物*	A	195	6	5.32	19,330
Ti(OiPr) <sub>4</sub>	A	110	6.7	5.37	16,290
実施例 5	A	140	3.39	2.78	11,480
実施例 3	A	145	3.34	2.57	14,130
Sb酸化物*	B	135	0.71	0.56	19,550
Ti(OiPr) <sub>4</sub>	A	115	9.06	6.67	15,190
実施例 5	B	80	5.93	4.63	12,770
実施例 3	B	100	4.05	2.9	15,420
実施例 10	B	100	8.65	6.30	NA
実施例 13	B	95	4.47	3.56	NA

\* 250ppm Sb で添加されたSb酸化物触媒グレード／SICAより入手。

NA—入手せず

#### 【0045】

これらの結果は、本発明の触媒が、ポリエチレンテレフタレートの製造に役に立ち、しかも従来のチタンを主成分とする触媒よりも低い黄味値を有するポリマーを製造しうること、を示す。

#### 実施例 18

チタン触媒がポリエチレンテレフタレートを製造するときに変色を生じさせる1つのメカニズムは、触媒とポリエチレンテレフタレートの熱分解生成物との相互作用であると推測してきた。実施例1～7の触媒は、そのような分解生成物であるジエチルジヒドロキシテレフタレート(DEDHT)とトルエン中で混合することによって評価された。標準触媒であるチタン-イソプロポキシド[Ti

$(\text{O}i\text{Pr})_4$  が比較のために使用され、トルエン 10 mL 中の DEDHTO. 4 g に添加された。実施例 1～7 の触媒が、混合物中で同一の Ti 濃度を生じるのに十分な量で同様の濃度の DEDHT/トルエン溶液に添加され、各混合物の色は、11 mL ガラスキュベット中で、LICO 200 分光光度計を用いて測定された。

【0046】

その結果は表 5 に示される。

【0047】

【表 5】

表 5

触 媒	色 (Gardner 単位)
な し	6
Ti(OiPr) <sub>4</sub>	11.9
実施例 1	6
実施例 2	8.5
実施例 3	5.5
実施例 4	5.5
実施例 5	5.5
実施例 6	8.5
実施例 7	7

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	Application No
PCT/GB 98/03448	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6 B01J31/12 801J31/14 801J31/02 C07C57/08 C08G63/82		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B01J C07C C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 816 354 A (BAYER AG) 7 January 1998 see page 8, line 35 - page 9, line 55 see examples 3-5	1, 4
X	WO 96 37534 A (FISCHER KARL IND GMBH ;HAGEN RAINER (DE); SCHAAF ECKEHART (DE); ZI) 28 November 1996 see example 5 see page 5, line 27 - line 31	1, 4, 6, 8-10, 15, 20
A, P	GB 2 314 081 A (TIOXIDE SPECIALTIES LTD) 17 December 1997 cited in the application	
A	DE 24 34 213 A (ICI LTD) 6 February 1975	
A	US 4 072 631 A (VOGT HERWART CURT ET AL) 7 February 1978	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"B" earlier document but published on or after the international filing date		
"C" document which may throw doubt on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
"D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"F" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
"G" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
"H" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
"I" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 February 1999		08/03/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5016 Patentdienst 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer  Thion, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/GB 98/03448

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0816354	A 07-01-1998	DE 19625265	A 02-01-1998	
		DE 19629462	A 29-01-1998	
		JP 10059957	A 03-03-1998	
		US 5861107	A 19-01-1999	
WO 9637534	A 28-11-1996	DE 19518943	A 28-11-1996	
		CN 1190411	A 12-08-1998	
		EP 0827518	A 11-03-1998	
GB 2314081	A 17-12-1997	AU 2363597	A 18-12-1997	
		BR 9703577	A 10-11-1998	
		CA 2207111	A 11-12-1997	
		CZ 9701762	A 13-05-1998	
		EP 0812818	A 17-12-1997	
		HU 9701024	A 02-03-1998	
		JP 10081646	A 31-03-1998	
		NO 972645	A 12-12-1997	
		PL 320469	A 22-12-1997	
		US 5866710	A 02-02-1999	
DE 2434213	A 06-02-1975	GB 1421972	A 21-01-1976	
		AU 7115274	A 15-01-1976	
		FR 2237924	A 14-02-1975	
		JP 50054692	A 14-05-1975	
		JP 53008352	B 28-03-1978	
		NL 7409320	A 20-01-1975	
		US 3965071	A 22-06-1976	
US 4072631	A 07-02-1978	NONE		

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 7 F 7/00		C 0 7 F 7/00	A
C 0 8 G 63/82		C 0 8 G 63/82	
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW			
F ターム(参考) 4G069 AA06 BA27A BA27B BA47A BC16A BC50A BC50B BC51A BE06A BE06B BE08A BE09A BE09B BE29A BE29B BE37A CB25 CB46 CB75 FC08 4H006 AA02 AC48 BA02 BA09 BA10 BA35 BA81 BC37 BJ50 KA02 KA03 KA06 4H048 VA80 VB20 4H049 VN05 VN06 VP01 VS21 VT03 VT23 VT27 VT40 VT47 VT52 VU33 VW01 4J029 AA03 AB04 AC01 AD01 AD10 BA02 BA03 BA04 BA05 CB06A CC05A FC05 FC08 HB01 HB03A JA261 JB121 JB131 JB161 JB171 JC581 JE181 JF221 JF321 JF331 KA02 KB05			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.